

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE

INDUSTRIALE

648813

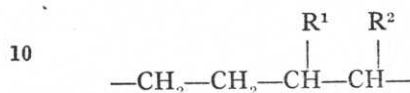
Classe

CO 8 f

U 378

MONTECATINI - Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, a Milano*Inventori designati: Natta Giulio, Dall'Asta Gino, Mazzanti Giorgio,**Pasquon Italo, Valvassori Alberto e Zambelli Adolfo**Data di deposito: 21 marzo 1961**Data di concessione: 13 novembre 1962***Prodotti polimerici lineari ad alto peso molecolare**

La presente invenzione riguarda nuovi prodotti polimerici lineari ad alto peso molecolare. Più particolarmente il presente ritrovato riguarda i prodotti polimerici che sono costituiti da macromolecole nelle quali le unità chimiche ripetentesi, corrispondono alla formula generale:



(in cui R¹ e R², uguali o diversi, rappresentano un gruppo alchilico, arilico o alchilarilico) unitamente a sequenze costituite da un numero pari di gruppi metilenici.

Secondo la nomenclatura proposta da H.L. Huggins, J. Polymer Sci. 8, 257 (1952), tali polimeri sono definiti come poli-(3,4-disostituiti butameri) e poli-(3,4-disostituiti butameri-co-etameri).

La presente invenzione riguarda anche il processo per la preparazione dei prodotti polimeri sopra indicati. Questo processo si basa sulla copolimerizzazione di olefine contenenti un doppio legame interno e corrispondenti alla formula generale:



con etilene.

Sino ad ora era prevedibile la possibilità di preparare copolimeri lineari ad alto peso molecolare delle olefine contenenti una inaturazione interna con etilene.

I più tipici catalizzatori anionici coordinati per la polimerizzazione a bassa pressione dell'etilene e delle alfaolefine superiori preparati ad esempio da composti di metalli di transizione e composti metallorganici di metalli del I, II e III gruppo del sistema periodico degli elementi, contenenti doppi legami interni.

La Richiedente ha ora sorprendentemente trovato che, impiegando particolari sistemi catalitici, è possibile preparare copolimeri lineari, ad alto peso molecolare, delle olefine di formula generale:



(in cui R¹ e R² hanno il suddetto significato con etilene.

Un oggetto del presente trovato sono quindi i copolimeri lineari ad alto peso molecolare di olefine aventi un doppio legame interno, corrispondenti alla formula generale:



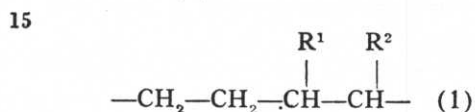
(in cui R¹ e R², uguali o diversi, rappresentano un gruppo alchilico contenente sino a 6 atomi di carbonio, arilico o alchilarilico) con etilene.

Tra le olefine contenenti una insaturazione interna che possono venire copolimerizzate secondo la presente invenzione, con etilene possono per esempio essere citate — le seguenti: butene-2; pentene-2; trime-

tiletilene; esene-2; eptene-2; eptene-3; 2-metileptene-3; 2,7-dimetilottene-4; propenilbenzolo; 5-fenilpentene-2; ecc.

5 Possono essere impiegate secondo il presente trovato anche miscele dei due isomeri cis e trans di una certa olefina contenente un doppio legame interno, oppure possono essere impiegati i due isomeri allo stato puro.

10 I prodotti polimerici, oggetto della presente invenzione, consistono di macromolecole che sono effettivamente costituite dalla regolare ripetizione delle unità aventi struttura (1)

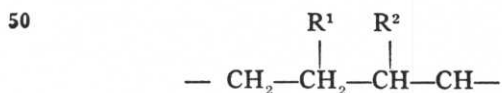


20 o contengono tali unità alternate da sequenze di un numero pari di gruppi metilenici. Infatti si può ritenere che nelle macromolecole dei prodotti polimerici oggetto della presente invenzione non siano mai presenti

25 sequenze costituite da 2 o più unità monomeriche derivanti dalla polimerizzazione delle olefine contenenti insaturazione interna.

Infatti queste olefine non formano omopolimeri in presenza dei catalizzatori impiegati nel processo oggetto di questa invenzione. Inoltre per quanto bassi possano essere i rapporti tra le moli di etilene e le moli di olefine $\text{R}^1-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^2$ presenti nella fase liquida in cui avviene la polimerizzazione, non si ottengono mai copolimeri contenenti più del 50% in unità monomeriche provenienti dall'olefina con doppio legame interno.

40 L'esame mediante spettrografia infrarossa dei copolimeri ottenuti operando con rapporti moli-olefina / moli-etilene molto elevati e contenenti quantità e uimolecolari delle due unità monomeriche, conferma che essi sono costituiti da macromolecole aventi struttura chimica regolare, nelle quali le unità ripetentesi corrispondono alla formula generale:



così ad esempio nello spettro I.R. di un copolimero etilene/butene-2-cis, contenenti circa

55 50% in moli di butene-2, sono ben rilevabili le bande di assorbimento a 13,2 μ , attribuibili a sequenze di due gruppi metilenici, mentre non compaiono gli assorbimenti dovuti a più lunghe sequenze di gruppi metilenici.

60

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è un procedimento di copolimerizzazione dell'etilene con olefine, contenenti una insaturazione interna del tipo:



(in cui R^1 e R^2 hanno il suddetto significato), a copolimeri lineari ad alto peso molecolare, effettuato in presenza di catalizzatori adatti, qui di seguito meglio specificati.

I catalizzatori impiegabili nel suddetto procedimento di copolimerizzazione possono essere preparati da composti di metalli di transizione dei metalli del IV, V e VI gruppo del sistema periodico degli elementi, e da composti metallorganici dei metalli del I gruppo A, del II gruppo e del III gruppo A del sistema periodico degli elementi:

Preferibilmente vengono impiegati sistemi catalitici che risultano colloidalmente dispersi o completamente disciolti nella fase liquida in cui avviene la reazione di copolimerizzazione.

Quale esempio non limitativo di composti di metalli di transizione che possono essere impiegati nella separazione dei catalizzatori, citiamo i seguenti:

TiCl_4 ; TiI_4 ; TiCl_3 preparato per riduzione del TiCl_4 con idrogeno, con alluminio o con alluminio alchili; VCl_4 ; VOCl_3 , triacetilacetato di vanadio, diacetilacetato di vanadile, ortovanadato di etile; cloruro di cromile; triacetilacetato di cromo alogeno alcoolati di vanadile etc.

Quali composti metallorganici possono venire impiegati ad esempio $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$; $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Br}$; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$; $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_9)$; $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_x]_2\text{Y}$, ove x - alogeno, e Y è un composto donatore di elettroni (ad esempio ammine terziarie o secondarie), un sale di "onio" o un alogenuro alcalino; etc.

Risultati particolarmente soddisfacenti si ottengono impiegando, come composto di metallo di transizione, alcuni composti del vanadio. I sistemi catalitici preferibili sono infatti preparati da: tetracloruro di vanadio o ossitricloruro di vanadio e alluminio trialchili oppure da triacetilacetato di vanadio e alluminio dialchilmonoalogenuri.

Al posto del triacetilacetato di vanadio possono essere impiegati, con soddisfacenti risultati, il diacetilacetato di vanadile, i cloroacetilacetati di vanadio o gli ortovanadati alchilici.

La copolimerizzazione secondo il presente trovato può essere effettuata in un campo di temperature abbastanza ampio, compreso ad esempio tra -80° e $+100^\circ$ C. preferibilmente tra -50° e $+50^\circ$ C.

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

La copolimerizzazione può essere effettuata in presenza di un solvente inerte, costituito da un idrocarburo alifatico o aromatico, oppure in assenza di detti solventi. Per ottenere copolimeri aventi una composizione il più possibile omogenea è conveniente mantenere costante il rapporto tra le concentrazioni delle due olefine da copolimerizzare nella fase liquida, durante la reazione di copolimerizzazione. A questo scopo può essere conveniente effettuare la copolimerizzazione stessa in modo continuo, alimentando e scaricando continuamente o facendo circolare, con velocità spaziali sufficientemente elevate, la miscela dei due monomeri da copolimerizzare. Tutti i prodotti delle copolimerizzazioni oggetto del presente trovato sono effettivamente costituiti da copolimeri e presentano proprietà ben diverse da quelle del polietilene. Naturalmente, le proprietà di questi nuovi copolimeri dipendono dal contenuto di olefina avente insaturazione interna nel prodotto di copolimerizzazione. A sua volta, la composizione del copolimero può essere variata variando opportunamente la composizione della miscela di monomeri di partenza. Così ad esempio, per copolimerizzazione della etilene con il butene-2 (vedi esempi 1-12), qualora il contenuto molare di butene-2 nel copolimero sia inferiore al 20%, si ottengono prodotti che mostrano ancora una cristallinità di tipo polietilenico all'esame con i raggi x, che risulta però inferiore a quella dell'omopolimero dell'etilene ottenuto nelle stesse condizioni. Tale cristallinità diminuisce rapidamente fino o scomparire praticamente del tutto all'aumentare della percentuale di butene-2.

Anche lo spettro di assorbimento I.R. dei copolimeri etilene-butene-2 sopra indicati è ben diverso da quello dell'omopolimero dell'etilene e mostra le bande caratteristiche dei gruppi metili. L'assenza delle bande di assorbimento attribuibile a gruppi etili dimostra che il butene-2 è veramente copolimerizzato formando unità monomeriche del tipo:



e che prima della copolimerizzazione non è avvenuta nessuna isomerizzazione del butene-2 in butene 1.

All'aumentare della percentuale di butene-2 nel copolimero oltre il 30% in moli, si ottengono prodotti grezzi dai quali è possibile separare frazioni contenenti 50% in moli di butene-2, la cui composizione corrisponde a un

copolimero in cui i due monomeri sono presenti in quantità equimolecolari.

Inoltre, i copolimeri grezzi preparati secondo il presente ritrovato, che avevano un tenore in butene-2 uguale o di poco inferiore al 50%, presentano una cristallinità ai raggi x non attribuibile a politene e, per estrazione con solventi bollenti, forniscono frazioni il cui tenore in butene-2 è praticamente uguale al 50% indipendentemente dal tipo di solvente impiegato. Per frazionamento effettuato mediante estrazioni successive con solventi bollenti è possibile isolare frazioni che risultano altamente cristalline all'esame con i raggi x. Ad esempio estraendo con etere e successivamente con esano bollenti copolimeri etilene-butene-2-cis contenenti dal 35 al 45% in moli di butene-2-cis, le frazioni estratte (corrispondenti al 65-90% del polimero totale), mostrano cristallinità all'esame con raggi x, ed in particolare la frazione non estraibile con etere, ma estraibile con esano risulta altamente cristallina e presenta uno spettro di diffrazione caratteristico, ben diverso da quello del polietilene lineare (vedi figura allegata).

In base al contenuto di unità monomeriche provenienti dal butene-2, alla struttura cristallina del copolimero e all'esame mediante spettrografia infrarossa, che ha consentito di rilevare nel prodotto solo la presenza di gruppi $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ isolati e tenendo ancora presente che nessun copolimero grezzo o frazione da noi preparati conteneva più di 50% in peso di butene-2, è possibile concludere che le macromolecole che costituiscono questa frazione sono costituite, almeno per lunghi tratti, da unità monomeriche di etilene e di butene-2-cis regolarmente alternate e stericamente ordinate. I nuovi prodotti polimerici oggetto della presente invenzione possono trovare applicazione come materie plastiche (fibre, film od altri manufatti), qualora essi siano costituiti da prodotti cristallini, oppure come elastomeri, quando essi siano costituiti da materiali completamente amorfi.

I seguenti esempi sono illustrativi ma non limitativi.

ESEMPI 1 - 12

Il recipiente di copolimerizzazione è costituito da un apparecchio cilindrico di vetro della capacità di 200 cm³, munito di tubolatura laterale con rubinetto che consente l'alimentazione dell'etilene. L'aria viene completamente rimossa da questo recipiente e sostituita con azoto anidro. L'apparecchio di reazione viene quindi completamente immer-

- so in un bagno termostarizzato alla temperatura di -20° C. L'apparecchio viene poi agitato mediante agitazione a scosse (90-100 scosse/min.).
- 5 Nell'apparecchio vengono introdotti, a seconda del particolare esempio (vedi tabella 1):
- 1) 10 g (0,179 moli di cis-butene-2 (Phillips pure grade), oppure:
- 10 2) 10 g (0,179 moli) di trans-butene-2 Phillips pure grade)
- Si aggiungono quindi, a seconda del particolare esempio (vedi tabella 1), uno dei due seguenti catalizzatori, preparati immediatamente prima dell'inizio della prova a -30° C. in atmosfera di azoto:
- 15 1. catalizzatore preparato aggiungendo 9,0 millimoli di alluminio tri-n-esile, ad una soluzione di 3,6 millimoli di vanadio tetracloruro
- 20 in 30 cm³ di n-eptano anidro; oppure
2. catalizzatore preparato aggiungendo 14,0 millimoli di dietil alluminio monocloruro ad una soluzione di 2,8 millimoli di vanadio triacetilacetato, in 30 cm³ di toluolo anidro.
- 25 Dopo aver introdotto il butene-2 ed il sistema catalitico nel recipiente di polimerizzazione, si stabilisce, a -30° C. una pressione totale assoluta di 750 Torr, con azoto. Dopo aver posto l'apparecchio in agitazione, lo si collega, mediante apertura del rubinetto, con un contenitore di etilene radioattivo avente attività specifica nota. La pressione totale assoluta nel reattore è mantenuta, mediante un gorgogliatore riempito di ftalato di butile, a
- 30 seconda del particolare esempio (vedi tabella 1), alle pressioni di:
- 1) 800 Torr; oppure
- 2) 850 Torr; oppure
- 3) 950 Torr.
- 40 Nell'apparecchio di polimerizzazione si hanno quindi, nei tre casi sopra indicati, le seguenti pressioni parziali iniziali:
1. pressione parziale etilene - 50 Torr. 45
pressione parziale azoto + solvente + butene-2 = 750 Torr.
2. pressione parziale etilene - 100 Torr.
pressione parziale azoto + solvente + butene-2 = 750 Torr. 50
- 3) pressione parziale etilene - 200 Torr.
pressione parziale azoto + solvente +
- Dato che la conversione di butene-2 è piuttosto limitata le variazioni nel rapporto tra le concentrazioni dell'etilene e del butene-2 55 nel tempo risultano molto piccole.
- La durata della polimerizzazione negli esempi da 1 a 12 è di 8 ore e 15'. L'equilibrio tra l'etilene in fase gassosa e quello presente in fase liquida è costantemente assicurato 60 dall'efficace agitazione.
- La copolimerizzazione viene introdotta versando il prodotto di reazione in un eccesso (500 cm³) di metanolo, contenente 5 cm³ di acido cloridrico concentrato. Dopo qualche ora, il copolimero precipitato viene filtrato, lavato con metanolo bollente e seccato, a pressione ridotta, a $50-60^{\circ}$ C.
- 65
- Il contenuto in etilene del copolimero viene determinato per via radiochimica; il contenuto in butene-2 viene direttamente determinato o confermato mediante analisi I.R., determinando l'intensità dell'assorbimento dei gruppi metilici a $7,25\mu$.
- 70
- L'assenza di assorbimento tra 13 e $13,2\mu$ 75 consente di escludere la presenza di gruppi etilici che potrebbero essere dovuti a presenza nel copolimero di unità monomeriche di butene-1, derivanti da una ipotetica isomerizzazione del butene-2 in butene-1 nelle
- 80 condizioni di polimerizzazione.
- Le condizioni di polimerizzazione degli esempi dal n° 1 al n° 12 e i risultati ottenuti sono riportati nella tabella 1.

TABELLA 1

Copolimerizzazione dei buteni-2 con etilene

Esempio	butene-2 impiegato	Catalizzatore	PC_2H_4 Torr	g copolimero ottenuto	tetralina	% molare butene-2 (°)
1	cis	$VCl_4/Al(C_6H_{11})_3$	50	2,16	1,75	40,5
2	cis	$V(acac)_3(^x)/Al(C_2H_5)_2Cl$	50	1,55	0,58	32,5
3	trans	$VCl_4/Al(C_6H_{11})_3$	50	1,26	1,31	19
4	trans	$V(acac)_3/Al(C_2H_5)_2Cl$	50	0,82	1,17	8
5	cis	$VCl_4/Al(C_6H_{11})_3$	100	3,83	1,44	38
6	cis	$V(acac)_3/Al(C_2H_5)_2Cl$	100	2,91	1,27	20
7	trans	$VCl_4/Al(C_6H_{11})_3$	100	2,44	2,04	16
8	trans	$V(acac)_3/Al(C_2H_5)_2Cl$	100	1,74	1,92	6
9	cis	$VCl_4/Al(C_6H_{11})_3$	200	6,14	2,77	22
10	cis	$V(acac)_3/Al(C_2H_5)_2Cl$	200	5,16	2,00	10,5
11	trans	$VCl_4/Al(C_6H_{11})_3$	200	4,63	2,44	10
12	trans	$V(acac)_3/Al(C_2H_5)_2Cl$	200	4,38	3,14	4

(°) valore medio calcolato in base ai risultati dell'analisi I.R. e della determinazione radiochimica $V(acac)_3(^x)$ triacetilacetato di vanadio

I prodotti ottenuti secondo le condizioni riportate in tabella 1 sono costituiti da copolimeri più o meno ricchi in butene-2.

In tutti gli esempi sopra elencati, i polimeri non frazionati presentano, all'esame con i raggi X, cristallinità di tipo polietilenico, ridotta rispetto a quella del polietilene ottenuto nelle stesse condizioni. Inoltre, il massimo dell'intensità di diffrazione della frazione amorfa presente è, a seconda del contenuto in butene-2, più o meno notevolmente spostato verso distanze reticolari più alte rispetto al massimo delle rifrazioni del polietilene amorfo.

In alcuni casi come negli esempi 1 e 5, si osservano, oltre ad una debole cristallinità

di tipo polietilenico ed oltre all'anzidetto spostamento del massimo di diffrazione dell'amorfo, uno o più picchi di cristallinità non attribuibili al polietilene.

I copolimeri sopra descritti possono essere frazionati, ad es., mediante estrazioni successive con solventi bollenti aventi crescente punto di ebollizione. E' ad es. possibile separare le seguenti frazioni:

- estratto eterico
- estratto n-esanico
- estratto n-eptanico
- residuo all'estrazione

I risultati del frazionamento dei copolimeri degli esempi da 1 a 12 riportati nella tabella 2

TABELLA 2

Frazionamento dei copolimeri dei buteni-2 con etilene

Esempio	Estratto eterico % in peso	Estratto n-esanico % in peso	Estratto n-eptanico % in peso	Residuo all'estrazione % in peso
1	39,3	42,3	8,8	9,7
2	81,5	5,5	12,3	0,7
3	49,5	6,4	19,5	24,6
4	8,6	8,4	68,6	14,5
5	42,8	28,3	10,4	18,5
6	30,7	36,4	29,8	3,1
7	32,6	3,3	27,7	36,5
8	5,4	3,4	54,9	36,3
9	46,7	12,9	15,5	25,0
10	41,3	18,0	24,0	17,7
11	16,7	5,0	25,6	52,6
12	1,6	2,5	29,5	66,4

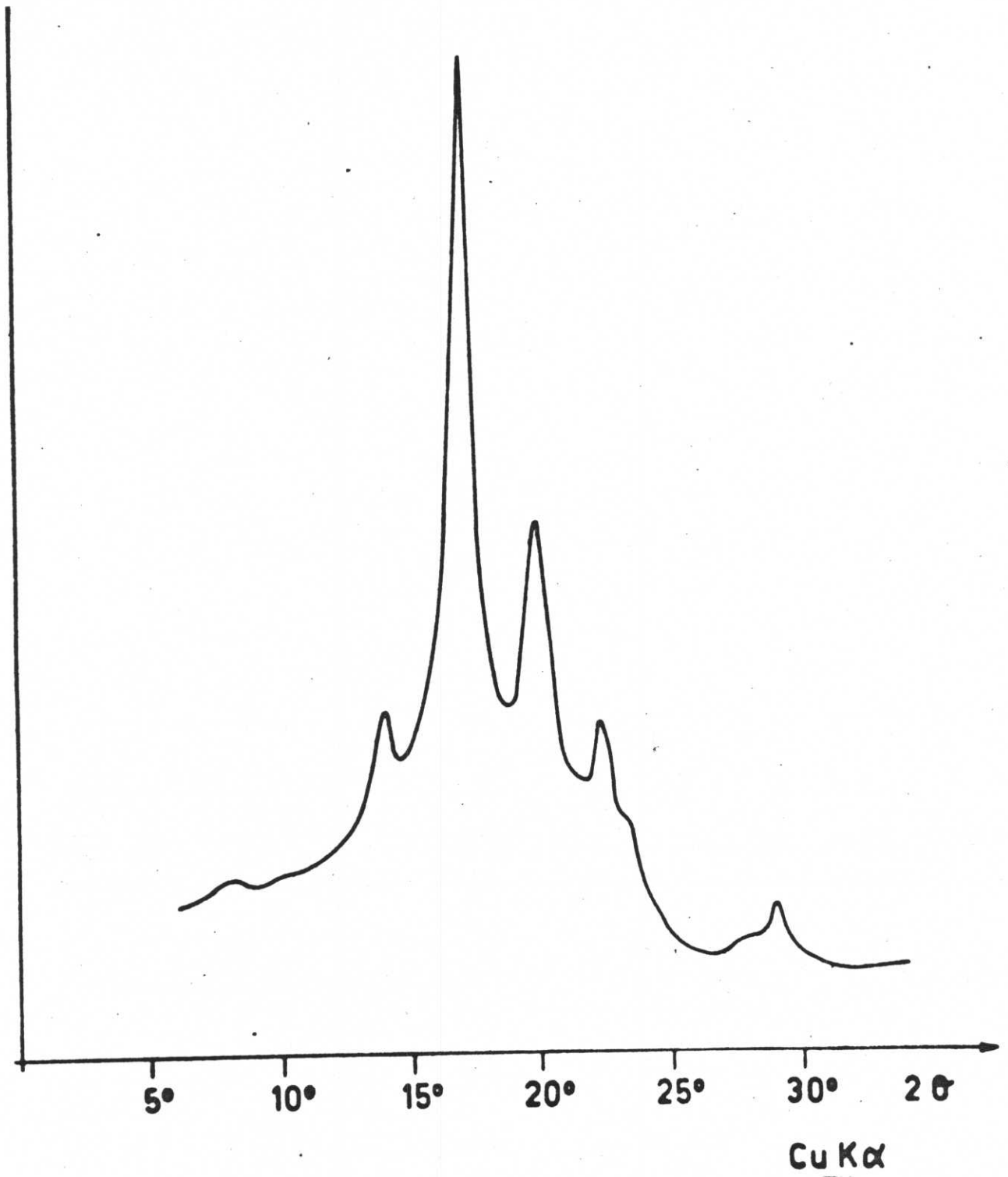
Tutti i residui all'estrazione elencati in tabella 2 hanno un contenuto di butene-2 in moli all'ordine del 2-5%. Essi presentano una cristallinità di tipo polietilenico leggermente ridotta rispetto a quella di un polietilene puro lineare, ottenibile con i catalizzatori descritti in questo trovato.

Gli estratti n-eptanici indicati in tabella 2 hanno un contenuto di butene-2 in moli nell'ordine del 5-15%. Anch'essi presentano

praticamente solo debole cristallinità, appena rilevabile, da polietilene.

Gli estratti n-esanici elencati in tabella 2 hanno un contenuto di butene-2 in moli nell'ordine del 14-50%. Essi si presentano sotto forma pulverulenta o cerosa. Qualora il loro contenuto di butene in moli sia compreso tra il 14 e il 25%, circa, essi sono costituiti da copolimeri del butene-2 dell'etilene, che mostrano ai raggi X una molto debole

648813

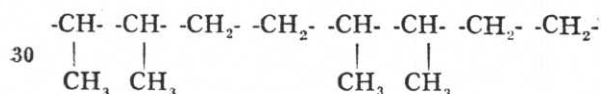


cristallina di tipo polietilenico. Se, invece, il contenuto in moli di butene-2 raggiunge il valore di 45-50% si osserva generalmente un netto cambiamento di proprietà.

5 Il polimero assume in questo caso un aspetto pulverulento e, allo stato di pellicola o di film, mostra anche proprietà elastiche.

I copolimeri insolubili in etere ma estraibili con esano, contenenti circa 50% in moli di butene-2, presentano generalmente un altissimo grado di cristallinità, di tipo completamente diverso da quella del polietilene. Lo spettro di diffrazione ai raggi X (radiazioni Cu k α) di tali copolimeri di una frazione non estraibile con etere, ma estraibile con esano bollente, seccato per riscaldamento a 80° C. a pressione ridotta presenta le principali diffrazioni per angoli 2θ uguali a 14,1°; 17,2°; 20,0°; 22,4°; 29,0°.

20 La cristallinità di questi copolimeri scompare alla temperatura di 130° C. circa, per cui il punto di fusione, dal punto di vista cristallografico, è di circa 130° C. o di un poco superiore. La struttura chimica delle macromolecole di questa frazione corrisponde a quella di un copolimero alternato tra etilene e butene-2.



Questo copolimero alternato possiede inoltre una struttura stericamente regolare, che rende cristallizzabili le macromolecole che lo costituiscono. Questo copolimero può anche essere definito come un polimero del propilene a concatenamento testa-testa/coda-coda, e stericamente regolare.

40 Le evidenze che ci consentono le interpretazioni sopra indicate sono le seguenti:

a) per quanto si riduca la pressione parziale dell'etilene, il contenuto in moli di butene-2 del copolimero grezzo non supera mai il valore di 40-50%, ma si avvicina solo asintoticamente a tale valore (il valore teorico che corrisponde al copolimero alternato è uguale a 50,0%);

50 b) frazionando ulteriormente un estratto esanico di tale copolimero, avente un contenuto in moli in butene-2 del 48-50%, con pentano bollente, non si trovano apprezzabili variazioni del contenuto in butene-2 tra la frazione estratta e il residuo;

55 c) la comparsa di un'elevata cristallinità, caratteristica di un nuovo individuo cristallino.

60 d) la presenza di una banda di assorbimento I.R., caratteristica per sequenze metilene contenenti due gruppi CH₂, unita-

mente all'assenza di bande caratteristiche per sequenze metilene con più di due gruppi CH₂;

e) l'impossibilità di preparare copolimeri del butene-2 con i sistemi catalitici impiegati nel processo oggetto della presente invenzione. Ciò fa ritenere che anche nei copolimeri non sia possibile l'esistenza di sequenze di unità monomeriche del butene-2.

70 Gli estratti eteri ottenuti dai copolimeri grezzi etilene-butene-2 aventi un contenuto di butene-2 superiore al 35% in moli possiedono, come estratti esanici, un contenuto in moli di butene-2 di 48-50%. A differenza di quest'ultimi, essi hanno però consistenza cerosa e presentano all'esame con i raggi x solo debole cristallinità del tipo di quella osservata per i copolimeri alternati di struttura stereoregolare, insolubili in etere ed estraibili con n-esano. Si può quindi ritenere che tali estratti siano costituiti da un copolimero lineare alternato avente però un grado di ordine sterico notevolmente inferiore a quello degli estratti esanici costituiti da copolimero alternato stereoregolare.

ESEMPIO 13

In un reattore mantenuto in agitazione e termostato a 0° C in atmosfera di azoto si introducono:

15 cm³ toluolo
0,0078 moli TiCl₃ (contenente alluminio tricoloruro in soluzione solida).

0,0071 moli Al(C₂H₅)₃.

A questo punto si asporta l'azoto del reattore mediante pompa a vuoto e successivamente si condensano 20 cm³ di butene-2-cis.

Si riporta la pressione del reattore alla pressione atmosferica mediante azoto e si introduce etilene fino ad avere una sovrappressione di 100 Torr. Dopo 20 ore durante le quali si è mantenuta costante la pressione totale dell'apparecchiatura, immettendo etilene, si sono ottenuti 0,4 g di polimero contenente 4% in moli di butene-2.

ESEMPIO 14

Usando l'apparecchio e la tecnica descritti per gli esempi da 1 a 12 si effettua la copolimerizzazione del butene-2 con etilene impiegando:

— 10 g (0,179 moli) di cis-butene-2 (Phillips pure grade).

— un catalizzatore preparato aggiungendo 28 millimoli di alluminio dietilmonocloruro ad una soluzione di 5,6 millimoli di cloruro di vanadile dietilato VOCl(OC₂H₅)₂ in 30 cm³ di toluolo anidro (catalizzatore

preparato da fresco in atmosfera di azoto a -30° C).

— una pressione parziale di etilene di 100 Torr.

- 5 La polimerizzazione viene effettuata a -30° C. durante 8 ore. Si interrompe la polimerizzazione e si isola il copolimero grezzo usando la tecnica descritta per gli esempi 1-12.

Si ottengono in tal modo 0,36 g di un copolimero bianco pulverulento, avente un contenuto molare in butene-2 dell'1,2%.

ESEMPIO 15

- 15 Usando l'apparecchio e la tecnica descritti per gli esempi da 1 a 12, si effettua la copolimerizzazione dell'n-pentene-2 con etilene impiegando:

— 10 g (0,143 moli) di una miscela di cis e trans-n-pentene-2 (purificata per distillazione su $Al(C_2H_5)_3$);

- 20 — un catalizzatore preparato aggiungendo 9,0 millimoli di alluminio-tri-n-esile ad una soluzione di 3,6 millimoli di vanadio tetracloruro in 30 cm³ di n-eptano anidro (catalizzatore preparato da fresco in atmosfera di azoto a -30° C);

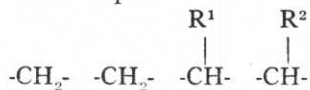
— una pressione parziale di etilene di 100 Torr.

- 30 La polimerizzazione viene effettuata a -30° C; durata 7 ore. Si interrompe la copolimerizzazione e si isola il copolimero grezzo usando la tecnica descritta per gli esempi 1-12. Si ottengono in tal modo 1,90 g di un copolimero

35 pentene-2 ed etilene, di aspetto bianco pulverulento, leggermente elastico, avente un contenuto in moli di pentene-2 del 7%.

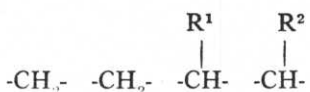
RIVENDICAZIONI

- 40 1. Prodotti polimerici costituiti da macromolecole lineari ad alto peso molecolare in cui sono presenti una catena principale raggruppati del tipo:



in cui R¹ ed R² uguali o diversi tra loro rappresentano gruppi alchilici aventi da 1 a 6 atomi di carbonio, arilici o alchilici.

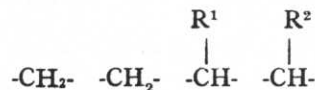
- 50 2. Poli-(3,4-disostituiti butameri) secondo rivendicazione 1, consistenti in macromolecole lineari ad alto peso molecolare costituiti dalla regolare ripetizione di unità.



60 in cui R¹ ed R² hanno il suddetto significato.

3. Poli-(3,4-dialchil-butameri) secondo la ri-

vendicazione 2 consistenti di macromolecole lineari ad alto peso molecolare costituiti dalla ripetizione di unità.



dove R¹ ed R² sono gruppi alchilici uguali o diversi tra loro.

4. Poli-(3,4-dialchil-butameri) secondo la rivendicazione 3, aventi struttura stericamente regolare.

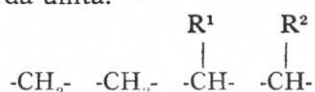
5. Poli-(3,4-dialchil-butameri), secondo la rivendicazione 4, che risultano cristallini a temperatura ambiente.

6. Polimeri secondo rivendicazione 5, costituiti sostanzialmente da poli-(3,4-dimetil-butameri).

7. Poli-(3,4-dimetil-butameri) secondo la rivendicazione 6, aventi temperatura di fusione a 130° C. circa.

8. Poli-(3-metil-4-etil-butameri) secondo rivendicazione 4, costituiti da macromolecole lineari ad alto peso molecolare.

9. Poli-(3,4-disostituiti-butameri-co-etameri) secondo rivendicazione 1, consistenti di macromolecole lineari ad alto peso molecolare, costituite da unità.



e da sequenze di gruppi metilenici.

10. Poli-(3,4-dimetil-butameri-co-etameri) secondo rivendicazione 9.

11. Poli-(3,4-dimetil-butameri-co-etameri) secondo rivendicazione 9, aventi cristallinità del tipo dei poli-(3,4-dimetil-butameri)

12. Poli-(3-metil-4-etil-butameri co-etameri) rivendicazione 9.

13. Copolimeri secondo la rivendicazione 9, che presentano una cristallinità di tipo polietilenico e temperatura di fusione inferiore a 125° C.

14. Copolimeri secondo la rivendicazione 9, costituiti da macromolecole lineari ad alto peso molecolare, amorfi all'esame con i raggi x e aventi proprietà elastomeriche.

15. Copolimeri del butene-2 con etilene, secondo rivendicazione 11 estraibili con etere bollente.

16. Copolimeri del butene-2 con etilene, secondo rivendicazione 11, non estraibili con etere bollente ma estraibili con n-esano bollente.

17. Copolimeri del butene-2 con etilene, secondo rivendicazione 9, non estraibili con etere o n-esano bollenti ma estraibili con n-eptano bollente.

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

18. Copolimeri del butene-2 con etilene, secondo rivendicazione 9, non estraibili con etere, n-esano o n-eptano bollenti.
19. Copolimeri del pentene-2 con etilene, secondo rivendicazione 9, estraibili con etere bollente.
20. Copolimeri del pentene-2 con etilene, secondo rivendicazione 9 non estraibili con etere bollente ma estraibili con n-esano bollente.
21. Copolimeri del pentene-2 con etilene, secondo rivendicazione 9, non estraibili con etere o n-esano bollenti ma estraibili con n-eptano bollente.
22. Copolimeri del pentene-2 con etilene, secondo rivendicazione 9, non estraibili con etere, n-esano o n-eptano bollenti.
23. Procedimento per la preparazione di prodotti polimerici secondo rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un catalizzatore preparato da un composto di metallo di transizione e da un composto metallorganico di un metallo appartenente al I° gruppo A, al II° gruppo o al III° gruppo A del sistema periodico degli elementi.
24. Procedimento secondo rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico è colloidalmente disperso nella fase liquida in cui avviene la copolimerizzazione.
25. Procedimento secondo rivendicazione 23, caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico è finemente disperso nella fase liquida nella quale avviene la copolimerizzazione.
26. Procedimento secondo la rivendicazione 23, caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico è completamente disciolto nella fase liquida in cui avviene la copolimerizzazione.
27. Procedimento secondo una delle rivendicazioni 23 a 26, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura compresa tra -80° e +100°C.
28. Procedimento secondo la rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura compresa tra -50° e +50°C.
29. Procedimento secondo una delle rivendicazioni 23 a 28, caratterizzato dal fatto che la fase liquida è costituita dal monomero avente l'insaturazione interna.
30. Procedimento secondo una delle rivendicazioni 23 a 28, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un solvente inerte.
31. Procedimento secondo rivendicazione 30, caratterizzato dal fatto che quale solvente viene impiegato un idrocarburo alifatico o aromatico.
- 31, caratterizzato dal fatto che quale idrocarburo alifatico viene impiegato n-eptano.
33. Procedimento secondo rivendicazione 31, caratterizzato dal fatto che quale idrocarburo aromatico viene impiegato il toluolo.
34. Procedimento secondo una delle rivendicazioni 23 a 33, caratterizzato dal fatto che quale componente metallorganico nel sistema catalitico viene impiegato un composto dell'alluminio.
35. Procedimento secondo rivendicazione 34, caratterizzato dal fatto che viene impiegato l'alluminio triesile.
36. Procedimento secondo rivendicazione 34, caratterizzato dal fatto che viene impiegato il monocloruro di alluminio dietile.
37. Procedimento secondo rivendicazione 34, caratterizzato dal fatto che viene impiegato l'alluminio trietile.
38. Procedimento secondo una delle rivendicazioni 23 a 37, caratterizzato dal fatto che quale composto di metallo di transizione viene impiegato un composto del vanadio.
39. Procedimento secondo rivendicazione 38, caratterizzato dal fatto che viene impiegato il triacetilacetato di vanadio.
40. Procedimento secondo rivendicazione 38, caratterizzato dal fatto che viene impiegato il monocloruro di dietilato di vanadile.
41. Procedimento secondo rivendicazione 38, caratterizzato dal fatto che viene impiegato il tetracloruro di vanadio.
42. Procedimento secondo una delle rivendicazioni 23 a 37, caratterizzato dal fatto che quale composto di metallo di transizione viene impiegato un composto di titanio.
43. Procedimento secondo rivendicazione 42, caratterizzato dal fatto che viene impiegato il tricloruro di titanio.
44. Materiali termoplastici contenenti prodotti polimerici secondo rivendicazione 1.
45. Materiali termoplastici cristallini secondo rivendicazione 44.
46. Materiali termoplastici amorfi o sostanzialmente amorfi secondo rivendicazione 44.
47. Materiali termoplastici secondo rivendicazione 45, contenenti un copolimero dell'etilene con il butene-2.
48. Materiali termoplastici secondo rivendicazione 46, contenenti un copolimero dell'etilene con il butene-2.
49. Materiali termoplastici secondo rivendicazione 45, contenenti un copolimero dell'etilene con il pentene-2.
50. Materiali termoplastici secondo rivendicazione 46, contenenti un copolimero dell'etilene con il butene-2.
51. Materiali termoplastici secondo rivendicazione 46, contenenti un copolimero dell'etilene con il pentene-2.

- | | |
|---|---|
| 52. Fibre, film ed altri manufatti secondo rivendicazione 45. | rivendicazione 49. |
| 53. Fibre, film ed altri manufatti secondo rivendicazione 48. | 55. Elastomeri secondo rivendicazione 46. |
| 54. Fibre, film ed altri manufatti secondo | 56. Elastomeri secondo rivendicazione 50. |
| | 57 Elastomeri secondo rivendicazione 51. |

Allegati 1 foglio di disegni

Prezzo L. 400